



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 03 105 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 10 L 1/32

⑳ Aktenzeichen: 100 03 105.6
㉔ Anmeldetag: 25. 1. 2000
㉕ Offenlegungstag: 26. 7. 2001

DE 100 03 105 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉓ Erfinder:
Hüffer, Stephan, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Stang, Michael, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Klingelhöfer, Paul, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Eisenbeis, Ansgar, Dr., 49124 Georgsmarienhütte,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Kraftstoff-Wasser-Emulsionen, enthaltend Emulgatoren auf Polyisobuten-Basis

⑤⑤ Die vorliegende Erfindung beschreibt Kraftstoff-Wasser-Emulsionen, bei denen als Emulgator ein alkoxyliertes, vorzugsweise ein ethoxyliertes, Polyisobuten verwendet wird. Es lassen sich derart stabile Emulsionen, insbesondere von Diesel-Wasser-Gemischen herstellen, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Verwendung als Treibstoff in Verbrennungsmotoren zeigen.

DE 100 03 105 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Kraftstoffe, die in Verbrennungsmotoren, vorzugsweise Dieselmotoren, Anwendung finden, und die Emulsionen des jeweiligen Kraftstofftyps mit Wasser sind. Dabei werden zur Herstellung und Stabilisierung dieser Emulsionen Emulgatoren verwendet, die von Polyisobuten abgeleitet sind, vorzugsweise finden Polyisobuten-Ethoxylate Verwendung.

Die heute bekannten Verbrennungsmotoren werden je nach Einsatzzweck mit unterschiedlichen Kraftstoffen betrieben. Am bekanntesten sind Otto-Motoren, die leichtflüchtige Benzinkraftstoffe verbrennen, und Dieselmotoren, bei denen schwererflüchtige Dieselmotoren zum Einsatz kommen. Es existieren aber auch Verbrennungsmotoren, bei denen andere Kraftstoffe verwendet werden und die teilweise konstruktiv anders aufgebaut sind als die oben erwähnten Verbrennungsmotoren. Erwähnt seien hier nur der Einsatz von leichtem und schwerem Heizöl in beispielsweise Schiffsmotoren und von Kerosin in Flugzeugmotoren.

Bei allen diesen Verbrennungsmotoren ist es ein Ziel, die Verbrennung des Kraftstoffs so durchzuführen, daß ein hoher Wirkungsgrad resultiert und gleichzeitig die Emission von Schadstoffen so gering wie möglich ist. Hierzu ist es seit langem bekannt, den Kraftstoffen Wasser beizufügen. So werden prinzipiell am einfachsten und am kostengünstigsten die oben beschriebenen Ziele erreicht. Das prinzipielle Problem, das sich bei der Verwendung solcher Kraftstoff/Wasser-Gemische stellt, liegt darin, daß die miteinander nicht mischbaren Komponenten dem Motor in Form eines feinen Gemischs, generell einer Emulsion, zugeführt werden müssen. Im allgemeinen kommen dabei Emulsionen des Typs Wasser-in-Öl zum Einsatz, in denen das Wasser als dispergierte Phase in der kontinuierlichen Öl-Phase, also dem Kraftstoff, vorliegt. Zur Herstellung und Stabilisierung der Emulsion werden dabei bestimmte Emulgatoren benutzt.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz besonders feinteiliger Emulsionen bzw. von Mikroemulsionen. Dies sind Emulsionen, in denen die Größe der in der kontinuierlichen Phase dispergierten Tröpfchen sehr klein ist, vorzugsweise bei Werten von $\leq 1 \mu\text{m}$ liegt.

Im Stand der Technik finden sich mehrere Referenzen, die die Herstellung von Kraftstoff/Wasser-Gemischen auf unterschiedliche Arten und Weisen beschreiben.

Die US 2,111,100 offenbart einen klaren Motorkraftstoff mit mindestens 50% Kraftstoffanteil, wenigstens 5% Wasser, wenigstens 5% eines organischen Lösungsmittels, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Ketonen, Ethern und Aldehyden, und einem Fettsäuresalz als Emulgator. Der Wassergehalt des Gemischs kann bis zu 50% betragen.

Die US 3,346,494 beschreibt ein Emulgatorsystem für Wasser-in-Öl-Emulsionen, das aus 1 bis 10 Teilen einer Fettsäure mit 12 bis 20 C-Atomen, 1 bis 10 Teilen eines Alkylaminoalkohols mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe und 1 bis 10 Teilen eines alkylierten Phenols mit wenigstens einer Alkylgruppe mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen besteht. Das Emulgatorsystem kann u. a. zur Stabilisierung von Wasser-in-Kraftstoff-Mikroemulsionen verwendet werden.

In der US 3,902,869 findet sich die Beschreibung einer Wasser-in-Kraftstoff-Mikroemulsion, die 5 bis 40 Gew.-% Wasser enthält sowie 1 bis 35 Gew.-% eines Emulgators, der aus einer geeigneten Carboxylsäure und einem Salz dieser Carboxylsäure besteht. Geeignete Säuren sind beispielsweise Naphthensäuren, Harzsäuren und Gallussäure. Zur Erhöhung der Oktanzahl werden dem Gemisch noch geeignete Metallsalze zugefügt.

Die WO 98/56878 offenbart eine Emulsion von bis zu 37% eines wässrigen C₁-C₄-Alkohols in Dieselmotorkraftstoff, wobei als Emulgatoren mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel, ausgewählt aus Alkoxyphenol, Sorbitanmonooleat, Oleodithanolamid und Glycerilmonooleat eingesetzt wird. Die Gemische zeichnen sich durch eine niedrige Rußschadstoff-Emission bei der Verbrennung aus.

Schließlich offenbart die WO 97/34969 eine Wasser-in-Kraftstoff-Mikroemulsion, die wenigstens 5 Gew.-% Wasser enthält und die mit einem Emulgatorsystem hergestellt wurde, das drei prinzipielle Komponenten aufweist. Diese drei Komponenten sind (a) mindestens ein bestimmter Sorbitolester (b) mindestens ein bestimmter Fettsäureester, und (c) ein bestimmtes polyalkoxyliertes Alkylphenol. Diese Emulsionen weisen einen HLB (Hydrophile-Lipophile-Balance)-Wert auf, der zwischen 6 und 8 liegt.

Bis jetzt genügen sämtliche im Stand der Technik beschriebenen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen jedoch nicht den Anforderungen, die an sie gestellt werden. Zum einen weisen die Emulsionen häufig nur eine ungenügende Stabilität auf, wodurch bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatorsysteme sind oftmals kompliziert und teuer. Der wichtigste Punkt ist jedoch, daß die bislang benutzten Emulgatorsysteme, die zur Herstellung und Stabilisierung der Mikroemulsion notwendig sind, zu Verkokungsrückständen und Ablagerungen im Motor führen.

Es ist somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Emulgatorsysteme bereitzustellen, die die Herstellung von Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen ermöglichen und die oben dargelegten Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollen diese Emulgatorsysteme dabei die Herstellung von Wasser-in-Diesel-Emulsionen ermöglichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von alkoxyliertem Polyisobuten als Emulgator bei der Herstellung von Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.

Weiterhin wird diese Aufgabe gelöst durch eine Kraftstoff-Wasser-Emulsion, enthaltend 95 bis 60 Gew.-% Kraftstoff, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-% eines alkoxylierten Polyisobutens als Emulgator.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Kraftstoff, der die kontinuierliche Phase in den erfindungsgemäßen Emulsionen bildet, Dieselmotorkraftstoff.

Die Emulgatoren, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen verwendet werden, sind Alkoxylate des Polyisobutens. Sie gehören zur Gruppe der Tenside und können durch die allgemeine Formel



beschrieben werden. R ist dabei ein Polyisobuten mit einer gewichtsmittleren Molmasse (M_n) von 300 bis 2300, vorzugsweise 500 bis 2000. A ist ein Alkylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Zahl m ist eine Zahl von 1 bis 200, die

so gewählt ist, daß das alkoxylierte Polyisobuten 0,2 bis 1,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C₄-Einheit, vorzugsweise 0,5 Alkylenoxid-Einheiten pro C₄-Einheit, enthält. Die Zahl n ist entweder 0 oder 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist A ein Ethylenrest. Es wird somit vorzugsweise ethoxyliertes Polyisobuten verwendet. Es ist weiterhin bevorzugt, wenn in den eingesetzten Polyisobuten-Alkoxyaten bzw. Ethoxyaten der Anteil an Polymeren, bei denen n = 1 ist, bei 75 bis 95% liegt.

Diese alkoxylierten Polyisobutene werden aus den entsprechenden Polyisobutenen hergestellt. Weist ein solches Polyisobuten eine terminale Doppelbindung auf, so wird es durch Hydroformylierung in den entsprechenden primären Alkohol überführt und anschließend mit dem entsprechenden Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, in an sich bekannter Weise umgesetzt. Polyisobutene mit einer geminalen Doppelbindung werden vor der Alkoxylierung auf andere, an sich bekannte Weise zu dem entsprechenden Alkohol umgesetzt, beispielsweise durch Epoxidierung und nachfolgende Reduktion.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyisobuten-Alkoxyate sind in der deutschen Anmeldung mit dem Titel "Polyalkenalkohol-Polyalkoxyate und deren Verwendung in Schmier- und Kraftstoffen" der BASF AG vom 25.02.1999 offenbart. Der diese alkoxylierten Polyisobutene sowie deren Herstellung betreffende Teil dieser Anmeldung ist ein integraler Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Referenz in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen.

Die erfindungsgemäß verwendeten alkoxylierten Polyisobutene weisen einen sogenannten HLB-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5 auf. HLB steht für "Hydrophile-Lipophile-Balance", es handelt sich dabei um einen wohlbekannten Parameter zur Charakterisierung von Tensiden. Eine genaue Definition dieses Parameters findet sich in: Emulsions: Theory and Practice, Paul Becher, Reinhold Publishing Corporation, ACF Monograph, Ed, 1965, Kapitel "The Chemistry of Emulsifying Agents", Seite 232ff.

Das alkoxylierte Polyisobuten wird in den erfindungsgemäßen Kraftstoff-Wasser-Emulsionen in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% verwendet. Diese Emulsionen weisen weiterhin einen Kraftstoffgehalt von 60 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, und einen Wasseranteil von 3 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, auf.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann das in den erfindungsgemäßen Emulsionen verwendete Wasser eine gewisse Menge an einem oder mehreren C₁-C₄-Alkoholen enthalten. Die Menge an Alkohol, die verwendet wird, liegt bei Werten von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser. Durch die Zugabe von Alkohol kann der Temperaturbereich, in dem die Emulsion stabil ist, verbreitert werden.

Die Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den oben erwähnten Bestandteilen Kraftstoff, Wasser, alkoxyliertem Polyisobuten und gegebenenfalls C₁-C₄-Alkohol noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum einen weitere Tenside, die ebenfalls als Emulgatoren dienen. Dazu eignen sich beispielsweise Natriumlaurylsulfat, quartäre Ammoniumsalze, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether, Sorbitanoleate, -stearate und -ricinolate und Polyethylenglykolester, vorzugsweise Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxyate und Alkylphenoethoxyate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenoethoxyate. Gute Resultate konnten erhalten werden, wenn eine Kombination aus diesen bevorzugten weiteren Tenside zusammen mit einem ethoxylierten Polyisobuten verwendet wurde. Werden diese weiteren Tenside eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Tensids wird dabei so gewählt, daß die Gesamtmenge an Tensid, also alkoxyliertem Polyisobuten plus weiterem Tensid, die für das alkoxylierte Polyisobuten alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung lassen sich Kraftstoff-Wasser-Emulsionen von allen gängigen Kraftstoffarten herstellen. Beispiele bevorzugter Kraftstoffe sind Dieseldieselkraftstoff, Kerosin, schweres und leichtes Heizöl. In der meist bevorzugten Ausführungsform ist der Kraftstoff Dieseldieselkraftstoff.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoff-Wasser-Emulsionen weisen eine hohe Stabilität sowie einen guten Wirkungsgrad bei der Verbrennung auf. Es lassen sich weiterhin gute Abgaswerte erhalten, wobei, insbesondere bei Dieselmotoren, die Emission von Ruß und NO_x signifikant verbessert wird. Es läßt sich insbesondere eine vollständige und rückstandsfreie Verbrennung ohne Ablagerungen auf den Baugruppen des Verbrennungsapparates, beispielsweise Einspritzdüsen, Kolben, Ringnuten, Ventilen und Zylinderkopf, erreichen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Mikroemulsionen wird das gewählte alkoxylierte Polyisobuten mit dem Kraftstoff, dem Wasser und den weiteren, optional verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde erfolgen. Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn eine Mischdüse des Typs verwendet wurde, wie sie in der deutschen Anmeldung, Aktenzeichen 198 56 604 der BASF AG vom 08.12.1998 offenbart wird.

Bei all diesen Verfahren wird die Durchführung so gewählt, daß in den resultierenden Emulsionen die mittlere Tröpfchengröße der emulgierten Phase bei Werten von 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise bei Werten < 2 µm liegt. Derartige Werte lassen sich problemlos mit dem in der vorliegenden Erfindung gewählten Emulgatorsystem erreichen.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiele 1 bis 2

Es wurde so vorgegangen, daß die wasserlöslichen Bestandteile in der wässrigen Phase und die öllöslichen Komponenten im Kraftstoff, in diesem Falle Dieseldieselöl, gelöst wurden. In den Beispielen 1 bis 4 erfolgte die Emulgierung in einer Mischdüse, wie sie in der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 198 56 604 der BASF AG vom 08.12.1998 offenbart wird. Der Druck im Mischapparat betrug bei einem Umsatz von insgesamt 12 kg/h 50 bis 200 bar (vor der Blende), vorzugsweise 120 bar. In den Beispielen 5 und 6 wurde anstelle der Mischdüse ein Rotormischer des Typs Ultra-Torrax® (Jahnke und Kunkel Laborgerät T 25) verwendet, wobei 500 g-Proben über 15 Minuten bei einer Drehzahl von 24.000 min⁻¹ hergestellt wurden.

Die Zusammensetzung der Proben findet sich in der nachfolgenden Tabelle 1.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Emulsionen

Beispiel	Bspl. 1	Bspl. 2	Vergl.- Bspl. 1	Bspl. 3	Vergl.- Bspl. 2	Bspl. 4	Bspl. 5	Bspl. 6
Komponente [Gew.-%]								
PIB ₃₅₀ 5EO	0,6			1,0		1,0	Analog Bspl. 1	Analog Vergl.- Bspl. 1
PIB ₃₅₀ 10EO		0,6						
Sorbitanoleat S-Maz 80*	0,4	0,4	0,9	0,9	1,6	0,9		
C ₁₃ Oxoalkohol Ethoxylat (7EO)	0,3	0,3	0,4	0,6	0,9	0,6	Herst. per Rotor- mischer	Herst. per Rotor- mischer
Alkylphenol- ethoxylat	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4		
Diesel (EN 590)**	78	78	78	76,6	76,6	76,6		
Wasser	20	20	20	20	20	15		
Methanol						5		
Ammoniumnitrat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		

* Herkunft: BASF Corporation, USA

** EN = Europäische Norm

Die Emulsionen wurden per Lichtmikroskop untersucht. Die Emulsionen der Beispiele 1 bis 2 und des Vergleichsbeispiels 1 wiesen Wassertropfen im Größenbereich von 1 bis 10 µm mit einem Hauptanteil von 1 bis 3 µm auf. Die Beispiele 3 und 4 sowie das Vergleichsbeispiel 2 konnten bezüglich der Partikelgrößen und der Größenverteilung aufgrund eines hohen Anteils von Tröpfchen < 1 µm wegen der Brownschen Molekularbewegung nicht eindeutig bestimmt werden. Die Proben der Beispiele 5 und 6 enthielten Wassertropfen mit einer Größe von 1 bis 20 µm und wiesen somit die breiteste Größenverteilung auf.

Die Stabilität der Emulsionen wurde in einem statischen Lagertest bei 20°C und zusätzlich bei wechselnden Temperaturen (0°C, 40°C und 70°C) überprüft. Dabei zeigten sich die Emulsionen der Beispiele 1 bis 4 sowie der Vergleichsbeispiele 1 und 2 über drei Monate hinsichtlich ihrer Homogenität vollständig stabil. Die Proben der Beispiele 5 und 6 wiesen aufgrund der breiten Größenverteilung der Tröpfchen eine etwas verminderte Stabilität auf und zeigten bei einer Lagerung bei 40°C bereits vor den Ablauf von 3 Monaten eine leichte Phasentrennung.

Einige der oben aufgeführten Kraftstoff-Wasser-Emulsionen wurden dann bezüglich ihres Verbrennungsverhaltens untersucht. Es wurde ein stationärer Test mit einem Peugeot Dieselmotor des Typs XUD 9, 45 kW, 1,9 l, durchgeführt. Der Test wurde dabei in Anlehnung an die Vorschriften durchgeführt, die sich im Entwurf für die europäische Norm CEC-PF 023 finden. Es wurde ein 6-Stunden-Zyklus bei variabler Drehzahl und Leistungsentnahme gewählt. Die Sauberkeit des Brennraums wurde anschließend quantitativ bestimmt. Ablagerungen an den Einspritzdüsen wurden anhand der Durchflußreduzierung nach DIN in % ermittelt. Partikuläre Emissionen (Ruß) wurden nach der Bosch-Methode bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der nachfolgenden Tabelle 2.

Tabelle 2

	Diesel (Standard EN 590)	Emulsion Bspl. 1	Emulsion Vgl.-Bspl. 1	Emulsion Bspl. 3	Emulsion Vgl.-Bspl. 2
Ablagerungen Brennraum [mg/Zylinder]	600	240	640	260	890
Einspritzdüsen Red. Durchfluß [%]	40	48	68	45	74
Ruß-Emission Rußzahl *	1,5	0,6	0,6	0,3	0,4
Rel. Kraftstoff- verbrauch	100	0,92	0,94	0,93	0,91

* Bezug: Kohlenwasserstoff

Patentansprüche

1. Verwendung von alkoxyliertem Polyisobuten als Emulgator bei der Herstellung von Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein ethoxyliertes Polyisobuten verwendet wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem alkoxylierten Polyisobuten vorhandene Polyisobuten-Einheit eine gewichtsmittlere Molmasse M_n von 300 bis 2300, vorzugsweise von 500 bis 2000, aufweist, und daß 0,2 bis 1,5 Alkylenoxid-Einheiten, vorzugsweise 0,5 Alkylenoxid-Einheiten, pro C_4 -Einheit vorhanden sind.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das alkoxylierte Polyisobuten einen HLB-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise von 3 bis 5 aufweist.
5. Kraftstoff-Wasser-Emulsion resultierend aus der Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und enthaltend 60 bis 95 Gew.-% Kraftstoff, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% eines alkoxylierten Polyisobutens als Emulgator.
6. Emulsion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Dieselmotorkraftstoff ist.
7. Emulsion nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem alkoxylierten Polyisobuten ein oder mehrere Tenside, vorzugsweise Sorbitanoleat, C_{13} -Oxoalkoholethoxylate oder Alkylphenolethoxylate, vorhanden sind.
8. Emulsion nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Tröpfchengröße der emulgierten Phase von 0,5 bis 5 μm , vorzugsweise < 2 μm , beträgt.
9. Emulsion nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser 5 bis 50 Gew.-% eines C_1 - C_4 -Alkohols enthält.
10. Verfahren zur Herstellung einer Emulsion nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweiligen Komponenten miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert werden, vorzugsweise in einer Mischdüse.

- Leerseite -